

**PhD értekezés tézisei**

**Arzén- és germánium-kalkogenid üvegek szerkezetének  
modellezése és száloptikai alkalmazhatóságuk vizsgálata**

**Készítette:**

**Fejes István**

**Témavezető:**

**Dr. Billes Ferenc, egyetemi magántanár**

**Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem**

**Vegyészmérnöki Kar, Fizikai Kémia Tanszék**

**2002**

## 1. Kitűzött kutatási feladat és előzményei

Az optoelektronika és a száloptika manapság a legdinamikusabban fejlődő iparágak közé tartozik. Lassacskán életünk minden egyes részét behálózzák a nagy tisztaságú üvegekből készült optikai szálak. Az optikai kommunikáció akkor lett az elektronikus átvitel alternatívája, amikor a szilícium-dioxid üvegszál csillapítását néhány decibel/kilométer értékre csökkentették. Ezért az üvegszálak többsége szilícium-dioxidból készül. Azonban a kutatók olyan új anyagokat keresnek, amelyekben nincs szükség a jelek erősítésére. Először vizsgálatnak vetették alá a különböző fluoridüvegeket. Bennük a Rayleigh-féle fényszóródás százszor kisebb, mint a szilícium-dioxid alapú üvegekben. Azonban ezeknek az anyagoknak a stabilitása elmarad a kívánatostól, valamint élettartamukat a nedvességgel való érintkezés, és a szálhúzás során fellépő kristályosodás jelentősen megrövidíti.

A kisvesztésű szálak kidolgozása után a kutatókat az foglalkoztatta, hogy nem használhatnának-e optikai szálakat a nagyteljesítményű gázlézerek impulzusainak továbbítására. Elsősorban a nagyteljesítményű infravörös (IR) sugárzást kívánták optikai szálon továbbítani. Az első IR-továbbító szálak kalkogenidekből – szulfid-, szelenid- vagy telluridalapú üvegekből – készültek. A szilícium-dioxiddal szemben – amely 2–3  $\mu\text{m}$  fölött elnyeli a fényt – a kalkogenidok széles IR-tartományban használhatók a jel továbbításra. Az arzén- vagy germánium-szulfidos üvegek körülbelül 6  $\mu\text{m}$ -ig, a szelenides vagy telluridos változatok 10  $\mu\text{m}$ -en túl, a szokásos  $\text{CO}_2$ -lézerek tartományában is átengedik az IR-fényt.

Azt remélik, hogy a sebészetben az IR-továbbító szálakat hatékony, rugalmas és antiszeptikus szikeként használhatják. A nagy teljesítményű lézerek ma már 2,94  $\mu\text{m}$  hullámhosszú energiaimpulzusok előállítására is képesek – ennek a hullámhossznak a környezetében a legerősebb a víz abszorpciója az infravörös színek tartományban. Ezt a lézersugárzást jelentősen elnyelik a biológiai szövetek, ezért a sebészek nagyon kis vágásokon vagy természetes testnyílásokon át is kezelhetik a belső szövetet.

Vizsgálataim tárgyát képező anyagok a kalkogenid üvegek egyik legfontosabb csoportját képezik. Munkám kezdetekor a hasonló üvegek vizsgálatakor tett megállapításokból indultam ki. Ezek szerint a kalkogenid üvegekben a rövidtávú rendezettség kívül létezik az atomoknak egy kb. 15-20 Å nagyságrendig terjedő korrelációja (vagyis ezen a távolságon belül az atomok nem teljesen véletlenszerűen helyezkednek el). E jelenség magyarázatára jött létre a „klasztermodell”, melynek lényege, hogy a rövidtávú rendezettséget biztosító egységelemek (az arzén-kalkogenidok esetében ez az  $\text{AsX}_3$  piramis, a

germánium-kalkogenideknél pedig a  $\text{GeX}_4$  tetraéder), meghatározott módon kapcsolódnak egymáshoz, így hozva létre különböző méretű klasztereket.

Célul tűztem ki az üvegek különböző lehetséges szerkezeti elemeinek kvantumkémiai módszerekkel való modellezését, rezgési spektrumaik elméleti predikcióját, majd a kapott adatokat összevetve a kísérletileg mértekkel annak a megállapítását, hogy melyek azok a szerkezeti egységek, amelyek valóban összetevői lehetnek az adott üveg szerkezetének.

## 2. Alkalmazott vizsgálati módszerek

A kvantumkémiai számításokat Gaussian 98 programcsomaggal, Hartree-Fock módszerrel, LANL2DZ báziskészletet alkalmazva végeztük.

A kapott számítási eredményeket normálkoordináta-analízis, valamint spektrumszimuláció útján dolgoztuk fel. Így sikerült azonosítanunk az egyes rezgési módok frekvenciáját és jellegét (azt, hogy az adott normálrezgésben az egyes koordinátatípusok milyen súllyal vesznek részt), valamint az egyes üvegek erős elnyelési sávjait. Ez lényeges információkkal szolgálhat a jövőbeni felhasználás tekintetében.

## 3. Új tudományos eredmények

1. Vizsgálataink elsősorban elméleti jellegűek voltak. Mivel tudomásunk szerint kalkogenid klaszterek számítására ab initio szintű módszereket eddig még nem alkalmaztak, az első feladat az volt, hogy ezen számítások céljaira olyan módszert találjunk, amellyel az ezekben a előforduló nehéz atomok szerkezetét és színeképét jó minőségben számítani lehet. Az utóbbi követelmény azzal teljesül, hogy a számított frekvenciák jól közelítik a kísérleti frekvenciákat. A számítógépes lehetőségek figyelembe vételével több próbálkozás után a Hartree-Fock módszer keretében a LANL2DZ báziskészletet magas szinten elégítette ki. Ezt a színvonalat jellemzi, hogy a kísérleti adatok normálkoordináta analízissel történő feldolgozása során a rezgési erőállandóknál a kísérleti frekvencia értékek alapján történő skálázására nem volt szükség, vagyis a számított és a kísérleti értékek jól megegyeztek. Ezek a jó eredmények valószínűleg annak köszönhetőek, hogy ez a módszer pszeudopotenciálokat alkalmaz.

2. Kvantumkémiai módszerekkel modellezve különböző lehetséges arzén- és germánium-klasztertípusok szerkezetét, és számítva rezgési spektrumaikat, majd a kapott adatokat összevetve a kísérletileg mértekkel megállapítottuk, melyek azok a szerkezeti egységek, amelyek valóban összetevői lehetnek az adott üveg szerkezetének. Az így kapott lehetséges klasztertípusok az arzén-kalkogenidek esetére a következők:  $As_2X_5$ ,  $As_4X_6$ ,  $As_6X_9$  [ $X=S, Se, Te$ ]. A germánium-kalkogenideknél ezek pedig a  $Ge_3X_6$ , a  $Ge_4X_8$ , a  $Ge_5X_{10}$ , valamint a  $Ge_6X_{12}$  klaszterek.
3. Spektrumszimulációs módszert dolgoztunk ki, amellyel szemben követelményünk az volt, hogy a kísérleti spektrumokkal összehasonlítható formába hozza a kvantumkémiai számítások eredményeiből előállított színeképet. A szimuláláshoz a számított intenzitást a sáv integrált intenzitásának tekintettük, Lorentz sávokat tételeztünk fel, és minden sáv esetében  $15\text{ cm}^{-1}$  félértékszélességet alkalmaztunk. Ezt a módszert alkalmaztuk a különböző klaszterek színeképeinek összehasonlítására is, azaz a lánc hossz, az atom minőség változásának, valamint az izomériának a színeképre gyakorolt hatásának vizsgálatára.
4. A kalkogenid üvegekre jellemző a láncszerkezet. Ha fel akarjuk építeni szerkezetüket, akkor problémát okoz a láncok lezárása. Az optimált geometriai paramétereket elemezve megállapítottuk, hogy az optimált szerkezetekben a láncvégeken a germánium-kalkogenidek esetében kettős kötések találhatók, az arzén-kalkogenidek esetében pedig a kettős kötésekön kívül meglepő módon As-S-S hármaggyűrűk is szerepelhetnek lánclezárásokként. Az ehhez a csoporthoz tartozó As-S csoportrezgések számított frekvenciái megtalálhatók az arzén-szulfid kísérleti Raman spektrumában.
5. A lánc hossz növekedtével az alapfrekvenciák csoportokba rendeződnek, ily módon sáv szerkezet alakul ki. Ez különösen az As-kalkogenidekre jellemző. Ugyancsak a lánc hossz növekedtével a szimulált spektrumban a sávok általában a kisebb frekvenciák irányában tolódnak el.
6. Előre jeleztük, hogy a vizsgált kalkogenid üvegek milyen infravörös színeképtartományokban lehetnek megfelelőek száloptikai és optoelektronikai alkalmazásra. Hasonló célokra jól kiegészítik az egyféle kalkogén atomot tartalmazó üvegeket a többféle kalkogén atomot tartalmazó üvegek. Ezek alkalmazásával jelentősen bővül az infravörös színeképtartománynak az információ továbbítására felhasználható területe.

### **Tudományos közlemények:**

1. Billes, F., Mitsa, V., Fejes, I., Mateleshko, N. Fejsa, I.: IR spectra calculations of arsenic sulfide clusters  
J. Mol. Structure, **513**, 109-115 (1999).
2. Billes, F., Mitsa, V., N. Mateleshko, I. Fejsa, I. Fejes: Calculations of vibrational spectra of chalcogenide glasses by "ab initio" method  
Functional Materials, **6**, 585-588 (1999).
3. Fejes, I., Billes, F., Mitsa, V.: A theoretical study of the effect on the vibrational spectrum of the stepwise sulfur by selenium substitution in arsenic pentasulfide  
J. Mol. Structure (THEOCHEM) **531**, 407-414 (2000)
4. Fejes I. Billes F. :Investigation of the structural units of germanium sulfide and selenide by quantum chemical methods  
J. Quantum Chemistry **85**, 85-91 (2001)
5. Fejes I., Billes F.: Kalkogenid üvegek szerkezetvizsgálata  
Magyar Kémiai Folyóirat **107/9**, 375-384 (2001)

### **Előadások, poszterek:**

1. Billes, F., Mica, V., Mateleshko, H. I., Fejes, I., Fejsza, I.: Rozrahunok ICS szpektriv klaszteriv szul'fidu misjaku v dipol'nomu nablizsenni (Arzénszulfid klaszterek IR spektrumának számítása dipol közelítésben)  
Fizika Kondenzovanih Szisztém (interregionális konferencia)  
Ungvár (Ukrajna), 1998. január 23.
2. Billes, F., Mitsa, V., Maleshko, N. Fejsa, I., Fejes, I. : IR spectra calculations of arsenic sulfide clusters in dipole approximation  
XXIV. European Congress on Molecular Spectroscopy  
Prága (Cseh Köztársaság), 1998. augusztus 23-28.
3. Billes, F., Mitsa, V., N. Maleshko, I. Fejsa, I. Fejes: Calculations of vibrational spectra of chalcogenide glasses by "ab initio" method  
Physics and technology of nanostructured, multicomponent materials (international workshop), Ungvár (Ukrajna), 1998. szeptember 24-26.

4. Fejes, I., Billes, F.: A quantum chemical study on the vibrational spectroscopy of the  $\text{As}_2\text{S}_x\text{Se}_{5-x}$  type compounds  
7th Austrian Hungarian International Conference on Vibrational Spectroscopy  
Balatonfüred, 1999. április 7-9.
5. Billes, F., Mateleshko, N., Mitsa, V., Fejes, I.: Size dependence of vibrational spectrum of arsenic (germanium) sulfide  
14th International School-Seminar „Spectroscopy of Molecules and Crystals”  
Odessa (Ukrajna), 1999. június 7-12.
6. Fejes, I., Billes, F.: How do change the structure and the vibrational frequencies during the stepwise substitution of sulfur with selenium in  $\text{As}_2\text{S}_5$   
14th International School-Seminar „Spectroscopy of Molecules and Crystals”, Odessa (Ukrajna), 1999. június 7-12.
7. Fejes I., Billes F.: Arzén-szulfid-szelenid üvegek szerkezetének kvantumkémiai modellezése  
42. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés  
Veszprém, 1999. június 28-30.
8. Mateleshko, N., Fekeshgazi, I., Mitsa, V., Billes, F., Fejes, I: Diagnostics of laser threshold damage and structure of films  $\text{As}_2\text{S}_3$  at condensations from clusters beam  
Optical Diagnostics of Materials and Devices for Opto-, Micro- and Quantum Electronics (IV. International Conference, OPTDIM'99)  
Kijev (Ukrajna), 1999. október 7-9.
9. Fejes I., Billes F.: Elméleti számítások az arzén-szulfid-szelenid hármas rendszerben.  
Vegyészkonferencia '99 (Erdélyi Magyar Műszaki Tudományos Társaság)  
Kolozsvár (Románia), 1999. november 26-28.
10. Fejes, I., Billes, F.: Arzén-szulfid és germánium-szulfid üvegek összehasonlító vizsgálata.  
43. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés  
Zalaegerszeg, 2000. június 26-28.

11. Fejes I. :Investigation of the structural units of germanium sulfide and selenide by quantum chemical methods  
3thd European Conference of Computational Chemistry  
Bubapest, 2000. szeptember 4-8
12. F. Billes, N. Mathelesko, I. Fejes, V. Mitsa: Comparison of vibrational frequencies of As-s and As-Se clusters.  
Szkkladni okszidi, halkogenidi ta galogenidi dlya funkcionalnoi elektroniki  
Ukrajna, Ungvár, 2000. szeptember 26-29
13. Fejes, I., Billes, F.: Germánium-kalkogenid üvegek szerkezeti egységeinek vizsgálata  
44. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés  
Baja, 2001. június 25-27.
14. Fejes, I., Billes, F.: Arzén-tellurid és germánium-tellurid üvegek összehasonlító vizsgálata  
Vegyészkonferencia 2001 (Erdélyi Magyar Műszaki Tudományos Társaság)  
Nagyvárad (Románia), 2001. november 16-18.

Ezúton szeretnék köszönetet mondani a Varga József alapítványnak a dolgozatom elkészítéséhez nyújtott segítségért